

О. С. Залыгина, В. И. Чепрасова, Д. В. Дацкевич,
*Белорусский государственный технологический университет, Минск,
Республика Беларусь*

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ NH_4Cl НА СОСТАВ ПИГМЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ АММИАКАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ

It is proposed to separate waste water from galvanic production in order to reduce its impact on the environment. Spent galvanizing electrolytes have been proposed to be used to produce white pigments by precipitation with Zn^{2+} sodium phosphate. The dependence of the composition of the obtained pigments on the concentration of NH_4Cl in the spent electrolyte was studied.

Наиболее распространенным методом защиты железа от коррозии является цинкование. Для этих целей расходуется около 40 % от общего объема мировой годовой добычи цинка. Цинковые покрытия широко применяются в машиностроении, приборостроении, авиационной, электронной и радиотехнической промышленности, в других областях. Цинк используется в качестве покрытия не только для стали, но и для меди, латуни, алюминия.

Существуют различные электролиты цинкования, но в силу различных причин наибольшее распространение получили аммиакатные (хлораммонийные) электролиты. В аммиакатных электролитах цинк находится в виде комплексных катионов типа $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{2+}$ при $\text{pH} > 5$, при меньших значениях pH аммиачный комплекс распадается, и цинк образует простые акваионы. Эти электролиты обладают хорошей рассеивающей способностью, просты по составу, удобны в эксплуатации и пригодны для цинкования сложнорельефных деталей. С их помощью легче, чем при использовании других электролитов цинкования, покрываются чугуны, а тонкостенные и термообработанные детали не подвергаются наводороживанию вследствие высокого выхода по току [1].

Поскольку гальваническое производство является весьма водоемким, его воздействие на окружающую среду в значительной степени зависит от организации водного хозяйства, эффективности работы очистных сооружений и использования образующихся в процессе производства осадков и шламов. В настоящее время на большинстве предприятий Беларуси для очистки сточных

вод гальванического производства используются такие методы очистки, как химическое осаждение (реагентный метод), электрокоагуляция и гальванокоагуляция. Эти методы позволяют снизить содержание ионов тяжелых металлов до установленных норм допустимых концентраций, однако приводят к образованию значительных по объему и разнообразных по составу осадков сточных вод, уровень использования которых крайне низок. Кроме этого, на большинстве предприятий отработанные электролиты с высокой концентрацией ионов тяжелых металлов (до 250 г/л), образующиеся несколько раз в год, сбрасываются совместно с разбавленными промывными сточными водами [2]. Это приводит к нарушению стабильной работы очистных сооружений и невозвратным потерям дорогих дефицитных металлов (в нашем случае, цинка).

Поэтому нами предлагается организовать отдельное отведение промывных сточных вод и отработанных электролитов. В проведенных ранее исследованиях показана возможность получения из отработанных аммиакатных электролитов цинкования белых пигментов [3]. Было установлено, что наиболее целесообразно для этих целей использовать осаждение Zn^{2+} фосфатом натрия. По данным рентгенофазового анализа при этом образуется смесь тетрагидрата ортофосфата цинка $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и цинкаммонийфосфата $ZnNH_4PO_4$, которую можно применять в качестве белого пигмента. Свойства пигмента могут зависеть от соотношения образующихся веществ. Кроме этого, в случае его использования в силикатной промышленности, например, при производстве глазурей, при высокотемпературной обработке происходит дегидратация тетрагидрата ортофосфата цинка и разложение цинкаммонийфосфата с выделением аммиака. Следовательно, загрязнение окружающей среды аммиаком также будет зависеть от соотношения вышеназванных соединений в составе пигмента.

Для исследования соотношения образующихся $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и $ZnNH_4PO_4$ были приготовлены модельные электролиты цинкования (МЭЦ) с различным содержанием хлорида аммония (табл. 1). Изучение процесса

осаждения Zn^{2+} фосфатом натрия осуществляли методом потенциометрического титрования. Кривые потенциометрического титрования строили в координатах pH – соотношение эквивалентов осадителя PO_4^{3-} и катиона металла Zn^{2+} ($N_{PO_4^{3-}}/N_{Zn^{2+}}$). Для определения точек эквивалентности строили дифференциальные кривые потенциометрического титрования (ДКПТ). Результаты потенциометрического титрования представлены в таблице 1.

Таблица 1

Составы МЭЦ и результаты их потенциометрического титрования

Обозначение МЭЦ	Концентрация компонентов, г/л		Основные пики на ДКПТ					
	ZnCl ₂	NH ₄ Cl	pH			$N_{PO_4^{3-}}/N_{Zn^{2+}}$		
			1 пик	2 пик	3 пик	1 пик	2 пик	3 пик
N-0	50	0	6,9	-	-	0,97	-	-
N-10	50	10	6,9	8,4	8,8	1,05	1,21	1,28
N-30	50	30	6,9	8,2	8,6	1,07	1,12	1,21
N-50	50	50	6,9	8,0	8,4	1,18	1,35	1,41
N-100	50	100	6,9	7,5	8,1	1,21	1,33	1,41

Первый пик при pH, равный 6,9, соответствует осаждению $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, два последующих – двухстадийному осаждению $ZnNH_4PO_4$. Из таблицы видно, что при повышении концентрации NH_4Cl осаждение $ZnNH_4PO_4$ сдвигается в более кислую область. Близкое расположение всех пиков на ДКПТ свидетельствует о совместном конкурирующем осаждении ортофосфата и цинкаммонийфосфата цинка. При повышении концентрации хлорида аммония два последних пика на ДКПТ становятся более интенсивными, в то время как первый пик уменьшается. Это говорит о более активном осаждении $ZnNH_4PO_4$ при увеличении концентрации NH_4Cl .

Данные потенциометрического титрования подтверждаются исследованиями элементного состава образующихся осадков, которые осуществлялись на электронном сканирующем микроскопе JSM-5610 LV с системой химического анализа EDXJED-2201 (Япония). Осаждение Zn^{2+} из МЭЦ проводили насыщенным раствором фосфата натрия до pH 8,8 с

последующим подкислением до pH 6,9. Полученные осадки отмывали от водорастворимых соединений и высушивали [4]. В процессе эксперимента определяли выход осадка и его элементный состав, а также остаточные концентрации Zn^{2+} , NH_4^+ и PO_4^{3-} в фильтрате (табл. 2).

Таблица 2

Результаты осаждения Zn^{2+} из МЭЦ и состав полученных осадков

Обозначение МЭЦ	Концентрация в фильтрате, г/л			Выход осадка, г на 1 л МЭЦ	Элементный состав полученного осадка, мас. %			
	Zn^{2+}	NH_4^+	PO_4^{3-}		Zn	N	P	O
N-0	0,013	-	7,8	64,14	61,82	-	10,06	28,12
N-10	0,006	1,24	4,4	66,49	68,47	3,60	13,36	14,58
N-30	0,005	6,51	3,3	64,24	66,20	6,78	12,78	14,24
N-50	0,005	8,78	3,1	64,14	67,92	8,03	8,48	15,57
N-100	0,006	15,5	2,4	62,71	68,38	8,73	9,41	24,48

Как видно из таблицы 2 при повышении концентрации хлорида аммония в аммиакатном МЭЦ увеличивается количество образующегося цинкаммонийфосфата (содержание N в осадке повышается до 8,73 масс. %), а осадитель (фосфат натрия) расходуется более интенсивно, о чем свидетельствует уменьшение его концентрации в фильтрате. По-видимому, это связано с тем, что в этом случае ионы PO_4^{3-} расходуются на образование как ортофосфата, так и цинкаммонийфосфата цинка. Относительно высокая концентрация NH_4^+ в фильтратах подтверждает конкурирующий характер осаждения $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и $ZnNH_4PO_4$.

При этом степень извлечения ионов цинка в виде осадка во всех случаях высокая – более 99,9 %, т. е. цинк практически полностью расходуется на образование названных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ямпольский, А. М. Краткий справочник гальванотехника / А. М. Ямпольский. – Л. : Машиностроение, 1981. – 269 с.

2. Марцуль, В. Н., Залыгина, О. С. Экологические вопросы организации гальванического производства // Экология на предприятии. – 2014, № 8 (38). – С. 34–49.

3. Чепрасова, В. И. Залыгина, О. С., Марцуль, В. Н. Исследование возможности получения пигментов из отработанных электролитов цинкования // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2016, вып. 1 (30). – С. 105–115.

4. Залыгина, О. С., Чепрасова В. И. Определение технологических параметров получения пигментов из отработанных электролитов цинкования // Материалы конф. «Современные электрохимические технологии и оборудование». – Минск : БГТУ, 2016. – С. 225–228.